

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57034148 A**

(43) Date of publication of application: **24.02.82**

(51) Int. Cl

**C08L 29/04**  
**C08K 3/38**  
**C08K 5/05**

(21) Application number: **55109924**

(22) Date of filing: **08.08.80**

(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**

(72) Inventor: **OOZEKI YUKIO**  
**IGARI KYOICHIRO**

(54) **ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve drawdown properties and impact resistance of an ethylene- vinyl alcohol copolymer resin, by incorporating an alcohol-containing plasticizer and boric acid or a borate with the copolymer resin.

CONSTITUTION: 100pts.wt. Ethylene-vinyl alcohol copolymer resin (EVOH) having an ethylene content of 25W50mol% and a saponification degree of 96% or more is blended with 12W15pts.wt. alcohol-containing plasticizer and 0.05W3pts.wt. boric acid or borate. If the ethylene content of the EVOH to be used is less than 25mol%, the EVOH is hard to mold as the molding temperature is near its decomposition temperature. If the ethylene content exceeds 50mol%, an excellent oil resistance of the EVOH deteriorates and also its softening point is lowered. If the degree of saponification of the EVOH is less than 96%, its oil

resistance and resistance to gas permeation are deteriorated. If the amount of boric acid or a borate mixed with the copolymer resin is less than 0.05pts.wt., the EVOH will have poor drawdown properties and if the amount exceeds 3pts.wt., troubles of surface roughening and a nonuniform section of EVOH molding will occur.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—34148

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 29/04  
C 08 K 3/38  
5/05

識別記号  
CAA  
CAA

庁内整理番号  
6609—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982) 2月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂組成物

⑮ 特 願 昭55—109924  
⑯ 出 願 昭55(1980) 8月8日  
⑰ 発 明 者 大堰幸雄

倉敷市酒津1625  
⑱ 発 明 者 猪狩恭一郎  
倉敷市昭和2—2—9  
⑲ 出 願 人 株式会社クラレ  
倉敷市酒津1621番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

エチレン含有率25～50モル%、ケン化度96%以上のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂100重量部に、アルコール系可塑剤2～15重量部及びホウ酸又はホウ酸塩を0.05～3重量部を含有せしめてなるドロウダウン性が少なく、且つ耐衝撃性が優れたエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂(以下EVOHという)とアルコール系可塑剤及び、ホウ酸又はホウ酸塩からなるドロウダウン性が小さく耐衝撃性の良好な樹脂組成物に関する。

EVOHは軟化点が高く耐油性、耐気体透過性、耐有機蒸気透過性の極めて良好な熱可塑性の樹脂

でありこの特徴を生かして種々の分野に利用される。しかしながらこの樹脂は耐衝撃性が悪く硬くて脆い欠点を有し応用面で限定されることがある。この点を改良するために各種の可塑剤が検討され、それらはたとえば特開昭47—17850(N—N—ジ低級アルキルホルムアミド2～40重量部を配合して成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物)、特開昭47—17851(スルホキシド化合物2～40重量部を配合して成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物)、特開昭51—20946(オルガノシリコン化合物0.01～10重量部を混合することを特徴とする製造方法)、特開昭53—37756(3—メチルペンタン—1,3,5—トリオールおよび/又は2—(2—ヒドロオキシプロピル)プロパン—1,3—ジオールとよりなる組成物)、特公昭50—20979(多価アルコールとグリシジルエーテルを等モルの割合で付加せしめて得られる反応生成物2～40重量部配合して成る熱可塑性樹脂組成物)等が知られている。また、樹脂をダイより垂直に下方へ押出した時に自重によつてバイ

ブの厚さが薄くなり伸びてしまう現象をドロウダウン性といい、EVOHは本質的にこの傾向が大きい欠点を持つている。耐衝撃性を改良するため可塑剤を配合した場合、ドロウダウン性はさらに不良となり、可塑剤を配合したEVOHを成形する時、ドロウダウン性のため、耐衝撃性は満足しても、形状が不安定となり成形品の不良品率が大きくなる欠点があつた。他の多くの樹脂は、分子量を増加させることによつてドロウダウン性を減少させ得るが、EVOHの場合分子量を大きくしてドロウダウン性を小さくすることが難しい。

本発明者らはEVOHの耐衝撃性を改良し、且つドロウダウン性などの成形性をも満足する組成物を得るべく鋭意研究を行つた。その結果エチレン含有量25～50モル%、ケン化度96%以上のEVOH樹脂に、アルコール系可塑剤とホウ酸又はホウ酸塩とを特定の割合で配合させることに依り耐衝撃性が著しく改善されるのみならず、一般の可塑剤のみを用いた場合の欠点であるドロウダウン性を抑えて成形性をも満足させ得ることを見

-3-

本発明に使用されるEVOHの組成はエチレン含有率25～50モル%、ケン化度96%以上である。エチレン含有率が25モル%以下になると成形温度が分解温度に近くなり成形が困難となる。エチレン含有率が50モル%以上になると、

EVOHの優れた耐油性などが低下し、また軟化点も低下してくるところから各種の応用が阻害される。またケン化度は96%以下になると耐油性、耐気体透過性が低下し、本願のすぐれた効果が得られない。また本発明において使用に適しているEVOHの分子量は広い範囲にわたつてゐるが、フェノール85重量%と水15重量%とからなる30℃の混合溶剤を用いて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05～0.15 dl/gの範囲に相当する分子量を有するものが好ましい。 $[\eta]$ が0.05以下では成形品の機械的強度も低下し、本発明による耐衝

性の改良が困難となる。 $[\eta]$ が0.15以上では、樹脂の粘性が高すぎてアルコール系可塑剤との均一な配合及びホウ酸やホウ酸塩配合によるドロウダウン性の改良効果が十分でない。

-5-

出し、本発明に到達したものである。アルコール系可塑剤はEVOHに対する相溶性が良好で可塑効果が充分であるばかりでなく、ホウ酸又はホウ酸塩との併用に当つて成形のし易さ、目的とする効果を得るために重要である。ホウ酸又はホウ酸塩はポリビニルアルコールのゲル化剤として知られているが、アルコール系可塑剤との特定量を併用してEVOHに配合することによつて始めてドロウダウン性を低下させ、良好な成形性を保持し、耐衝撃性が十分であり、かつ優れた耐溶剤性、耐油性を備えた樹脂組成物の製造が可能となることが明らかとなつた。

すなわち本発明は、エチレン含有率25～50モル%、ケン化度96%以上のEVOH100重量部に、アルコール系可塑剤2～15重量部及びホウ酸又はホウ酸塩0.05～3重量部を含有せしめてなるドロウダウン性が少なく、且つ耐衝撃性が優れたエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂組成物に関するものである。

以下本発明をさらに詳しく説明する。

-4-

本発明に用いる可塑剤としては、EVOHとの相溶性、及び可塑効果等の点からアルコール系可塑剤が適当で、例えば、グリセリン、ジグリセリン、1,2プロパンジオール、1,3プロパンジオール、1,2ブタンジオール、1,3ブタンジオール、2,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、3メチルペンタン1,3,5トリオール、2,5ヘキサジオール、1,2,6ヘキサトリオール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレングリコール、2-(2-ヒドロキシプロピル)プロパン1,3ジオール等を用いることができる。可塑剤の配合率は2～15重量部の間にあることが必要である。2重量部以下では樹脂組成物の耐衝撃性が十分でなく、15重量部以上ではホウ酸又はホウ酸塩配合によるドロウダウン性の改良効果が期待できず又15重量部を越えるとEVOHとの良好な相溶状態がくずれてブリードが激しくなり成形物にべとつきが生じるといふ欠点がある。アルコール系可塑剤の配合割合は耐衝撃性及びドロウダウン性の見地より

-6-

特に4～8重量部が好ましい。さらに、ドロウダウン性改良のための配合剤として0.05～3重量部のホウ酸またはホウ酸塩を添加することが必要である。可塑剤を配合させたEVOH樹脂に対し均一なゲル化効果を与えるためにはホウ酸又はホウ酸塩が適当であり、ホウ酸塩としては含水四ホウ酸ナトリウム、無水四ホウ酸ナトリウム、その他ナトリウム以外のホウ酸塩が使用しうる。一般にゲル化剤として知られている有機過酸化物、多価イソシアネート、多官能性エポキシ化合物、多価カルボン酸等は確かにEVOHに対しゲル化効果を与えるが、アルコール系可塑剤が配合されている系に於てドロウダウン性をはじめとする成形性と、耐衝撃性とを同時に満足させるための添加物としては十分でなく、均一かつ十分な効果を与え成形性の良好な組成物とするためにはホウ酸又はホウ酸塩の配合率は0.05～3重量部であることが必要である。0.05重量部以下ではドロウダウン性が不良であつて本発明の効果が認められず又3重量部以上ではゲル化がすすみすぎたり均一

-7-

ン、イソブチルアルデヒド、ベンゼン、トルエン、キシレン、nヘキサン、シクロヘキサン、ガソリン、ケロシン、軽油、重油、石油ベンジン、シンナー、機械油、グリース、シリコンオイル等に対する耐溶剤性、耐油性及び耐蒸気透過性にも優れている。従つて該樹脂組成物による成形物は上記溶剤や油類を入れるための中空瓶や耐油性を必要とする自動車等の各種成形部品や耐油性のシート類等に使用しうる。

次に実施例を掲げて本発明を更に具体的に説明するが、これら実施例によつて本発明は何ら限定されるものではない。尚実施例、比較例における試験及び評価方法は次のとおりである。

#### 1. M.I

ASTM-D-1238に従い、メルトインデクサーを使用して2160kgの荷重をかけた時の10分間の樹脂の流量を示す。測定温度は190℃である。

#### 2. アイゾット衝撃強度

ASTM-D-256に従いノッチ付の衝撃強

-9-

な反応が行なわれず成形品の表面荒れ、偏肉等の問題を生じる。このような観点からホウ酸又はホウ酸塩の添加量は0.15～1.0重量部が特に好ましい。

アルコール系可塑剤及びホウ酸又はホウ酸塩のEVOHへの配合は各種の方法をとり得る。押出機を用いてEVOHにアルコール系可塑剤を配合し、該配合ペレットにホウ酸又はホウ酸塩をドライブレンドして再び押出機にかけてペレット化させる方法、アルコール系可塑剤に溶解又は分散させたホウ酸又はホウ酸塩を押出機の中でEVOHペレットに可塑剤と同時に配合して作成する方法、可塑剤を配合したEVOHを粉末化し、水、アルコール等の溶媒に溶解又は分散させたホウ酸又はホウ酸塩を該粉末上にふりまき、脱液乾燥した後押出機にかけてペレット化する方法、等各種の方法がある。

上記の如き配合割合を有する組成物は各種有機溶剤例えばn-ペンタン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、四塩化炭素、四塩化エチレ

-8-

度を示す。

試料は射出成型により作成し、(厚さ、巾は $\frac{1}{2}$ インチ× $\frac{1}{2}$ インチ)ノッチを $\frac{1}{10}$ インチ入れたものを20℃、65%RHで1週間放置した後20℃、65%RHで測定した。

また実施例及び比較例における可塑剤及びホウ酸(含ホウ酸塩)の添加量はEVOH樹脂に対する比率で示した。

#### 実施例1

エチレン含有率30モル%、ケン化度99.5モル%、 $[\eta]$ が0.10 dl/gのEVOHペレットを40mmφ押出機で押出すに際し、ホッパー口からジエチレングリコールを滴下し、ジエチレングリコールの添加量5重量%のペレットを作成した。この可塑剤入りペレットに粉末のホウ酸を0.07重量%、0.5重量%、1.5重量%、2.3重量%混ぜ、スーパーミキサーでドライブレンドした。この4種類の原料を再び40mmφ押出機にて混練しペレット化した。このペレットを用いて射出成型を行ないIzod 衝撃試験用サンプルを採取し、衝

-10-

撃強度を測定した。次にこのペレットを用いて40mmφ押出機により径20mmのパイプ状で下向きに樹脂を押出し、パイプの先端から3cm及び10cmの部分の厚みを測定した。結果を表1に示す。

#### 比較例 1

実施例1で使用したEVOHを用いて実施例1と同様なテストを行なった。(可塑剤、ホウ酸含有量0%)結果を表2に示す。

#### 比較例 2

実施例1において可塑剤(ジエチレングリコール5重量%)のみが添加されている場合について、実施例1と同様なテストを行なった。結果を表2に示す。

#### 比較例 3

実施例1においてホウ酸(0.07、0.50、1.5、2.3重量%)のみが添加されている場合について、実施例1と同様なテストを行なった。結果を表2に示す。

#### 比較例 4

実施例1において可塑剤が20重量%及びホウ酸が0.50重量%配合された場合について、実施例1と同様なテストを行なった。結果を表2に示す。

#### 比較例 5

実施例1において可塑剤が5重量%及びホウ酸が3.5重量%配合された場合について、実施例1と同様なテストを行なった。結果を表2に示す。

以下空白

-11-

-12-

表 1

例	配 合 剤		MI	Izod衝撃 強度 (ノッチ付)	パイプ厚み		パイプ 表面
	ジエチレン グリコール	ホウ酸			3cm	10cm	
	重量%		g/10分	kg/cm/cm	mm		
実施例1	5	0.07	2.5	15.3	3.0	2.4	優良
	5	0.50	1.0	18.0	3.0	2.9	良
	5	1.50	0.4	14.1	3.0	2.8	良
	5	2.30	0.2	16.7	3.0	2.6	良

表 2

例	配 合 剤		MI	Izod衝撃 強度 (ノッチ付)	パイプ厚み		パイプ 表面
	ジエチレン グリコール	ホウ酸			3cm	10cm	
	重量%		g/10分	kg/cm/cm	mm		
比較例1	—	—	1.2	3.0	3.0	1.5	優良
2	5	—	3.0	17.0	2.8	0.8	良
3	—	0.07	1.0	4.5	3.0	2.6	良
	—	0.50	0.4	3.2	3.0	2.9	可
	—	1.50	0.2	4.8	3.0	2.8	不良
	—	2.30	0.1	5.3	3.0	2.5	良
4	20	0.50	11.5	25.0	2.3	0.4	可
5	5	3.50	0.1	13.0	3.0	2.5	不良

-13-

表1に示すように配合剤が本願範囲の配合割合内にある時には耐衝撃性、ドローダウン性(3cm、10cmの位置でのパイプの厚さの差が少なければ、ドローダウン性は良好)、成形物の表面荒れについて良好な性能を与える樹脂組成物となる。しかし表2に示すように可塑剤及びホウ酸の未配合物では、衝撃強度、ドローダウン性が不良であり、可塑剤のみではドローダウン性がさらに不良になる。ホウ酸だけでは耐衝撃性がほとんど改良されず、また表面荒れも起り易い。可塑剤やホウ酸の配合量が多すぎると、ドローダウン性の改良が不可能となつたり、成形物の表面荒れが生じたりする。

#### 実施例 2

エチレン含有率45モル%、ケン化度99.5モル%、[η]が0.09L/gのEVOHに、実施例1と同様にしてグリセリンを3重量%、7重量%、13重量%添加したペレットを作成した。その後この可塑剤入りペレットを粉砕機で粉末とした。この粉末に含水四ホウ酸ナトリウム粉末を0.5重

-14-



量多混合し、スーパーミキサーでドライブレンドした。この3種類の原料を再び、40mmφ押出機にて混練しペレット化した。このペレットを用いて射出成型を行ないIzod衝撃試験用サンプルを採取し、衝撃強度を測定した。またペレットを用いて実施例1と同様にパイプの成形テストを行なった。結果を表3に示す。

## 比較例6

実施例2で使用したEVOH(可塑剤、ホウ酸ナトリウム含有量0%)を使用して実施例2と同様なテストを行なった。結果を表4に示す。

## 比較例7

実施例2において可塑剤(グリセリン3、7、13重量%)のみが添加されている場合について、実施例2と同様なテストを行なった。結果を表4に示す。

## 比較例8

実施例2において<sup>含水四</sup>ホウ酸ナトリウム(0.5重量%)のみが添加されている場合について、実施例2と同様なテストを行なった。結果を表4に示す。

-15-

## 比較例9

実施例2において可塑剤(グリセリン)が20重量%及び含水四ほう酸ナトリウムが0.50重量%配合された場合について実施例2と同様なテストを行なった。結果を表4に示す。

## 比較例10

実施例2において可塑剤(グリセリン)が7重量%及び含水四ほう酸ナトリウムが3.5重量%配合された場合について、実施例2と同様なテストを行なった。結果を表4に示す。

以下余り

-16-

表 3

例	配合剤		MI	Izod衝撃強度 (ノッチ付)	パイプ厚み		パイプ表面
	グリセリン	含水四ホウ酸ナトリウム			3cm	10cm	
	重量%		g/10分	kgcm/cm	mm		
実施例2	3	0.50	4.7	10.3	3.0	2.8	優良
	7	0.50	6.1	18.2	3.0	2.8	■
	13	0.50	9.5	20.6	3.0	2.6	良

表3、表4に示すように配合剤が本願範囲の配合割合内にある時には、表1、表2の場合と同様に耐衝撃性、ドロウダウン性、成形物の表面荒れについて良好な性能を与える樹脂組成物となる。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 堅

表 4

	配 合 剤 含水四ホウ酸ナトリウム グリセリン		MI	Izod衝撃強度 (ノツデ付)	パイプ厚み		パイプ表面
	重量%				φ/10分	kg/cm <sup>2</sup>	
比較例 6	—	—	5.0	3.0	2.9	1.3	優良
比較例 7	3	—	10.5	9.7	2.8	1.1	■
	7	—	13.2	17.3	2.6	0.7	■
	13	—	20.8	21.7	2.3	0.5	良
比較例 8	—	0.50	2.0	4.1	3.0	2.8	可
比較例 9	20	0.50	39.8	27.0	2.3	0.4	可
比較例10	7	3.50	0.4	7.8	3.0	2.6	不可

-17-

-18-

